

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-91333(P2000-91333A)

(43)【公開日】

平成12年3月31日(2000. 3. 31)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成12年3月31日(2000. 3. 31)

## Technical

(54)【発明の名称】

高誘電体膜の形成方法及び半導体装置の製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

H01L 21/316

C23C 16/40

H01L 21/31

【FI】

H01L 21/316 X

C23C 16/40

H01L 21/31 B

【請求項の数】

7

【出願形態】

OL

【全頁数】

10

【テーマコード(参考)】

4K0305F0455F058

【Fターム(参考)】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent  
Publication2000-91333(P2000-91333A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000March31\*(2000.3.31)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000March31\*(2000.3.31)

(54) [Title of Invention]

FORMATION METHOD OF FERROELECTRIC  
MEMBRANE AND MANUFACTURING METHOD OF  
SEMICONDUCTOR DEVICE

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

H01L 21/316

C23C 16/40

H01L 21/31

[FI]

H01L 21/31631 X

C23C 16/40

H01L 21/31 31 B

[Number of Claims]

7

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

10

[Theme Code (For Reference)]

4K0305F0455F058

[F Term (For Reference)]

4K030 AA11 AA14 AA18 BA01 BA42 BA46  
JA05 JA06 JA09 JA10 LA02 LA12 5F045 AA06  
AB40 AC07 AC11 AC15 AC18 AD08 AE19  
AF03 BB16 DA61 DC55 DC63 DP03 EE03  
EE05 EE12 GB12 5F058 BA09 BA11 BC03  
BC20 BF04 BF21 BF29 BG02 BJ01 BJ04

4K030 AA11 AA14 AA18 BA01 BA42 BA46 JA05 JA06  
JA09 JA10 LA02 LA12 5F045 AA06 AB40 AC07 AC11  
AC15 AC18 AD08 AE19 AF03 BB16 DA61 DC55 DC63  
DP03 EE03 EE05 EE12 GB12 5F058 BA09 BA11 BC03  
BC20 BF04 BF21 BF29 BG02 BJ01 BJ04

**Filing****【審査請求】**

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

**(21)【出願番号】**

(21) [Application Number]

特願平10-258634

Japan Patent Application Hei10-258634

**(22)【出願日】**

(22) [Application Date]

平成10年9月11日(1998. 9. 11)

1998September11 day(1998.9.11)

**Parties****Applicants****(71)【出願人】**

(71) [Applicant]

**【識別番号】**

[Identification Number]

000005223

000005223

**【氏名又は名称】**

[Name]

富士通株式会社

FUJITSU LTD. (DB 69-053-5281)

**【住所又は居所】**

[Address]

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku  
Kamikodanaka4-1-1**Inventors****(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

植木 一彦

plant Kazuhiko

**【住所又は居所】**

[Address]

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku  
Kamikodanaka4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)\***Agents****(74)【代理人】**

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

**【識別番号】**

[Identification Number]

100087479

100087479

**【弁理士】**

[Patent Attorney]

**【氏名又は名称】**

[Name]

北野 好人

Kitano \*\*

## Abstract

(57)【要約】

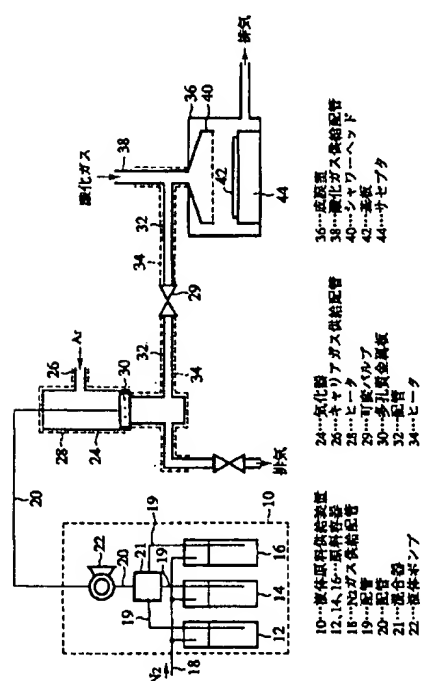
## 【課題】

下部電極やバリア層が酸化されない程度の低温の酸化性雰囲気中で形成することができる高誘電体膜の形成方法及びその高誘電体膜を用いた半導体装置の製造方法を提供する。

## 【解決手段】

金属原料と、 $N_2O$  ガス及び  $O_2$  ガスを含む酸化剤とを用いた化学気相成長法により、下地基板42上に金属酸化物より成る高誘電体膜を形成する。

溶液気化型のCVD装置を示す概略図



## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属原料と、 $N_2O$  ガス及び  $O_2$  ガスを含む酸化剤とを用いた化学気相成長法により、下地基板42上に金属酸化物より成る高誘電体膜を形成することを特徴とする高誘電体膜の製造方法。

(57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

bottom electrode and barrier layer offer formation method of ferroelectric film which can be formed in oxidative atmosphere of low temperature of extent which oxidation is not done and manufacturing method of semiconductor device which uses its ferroelectric film.

## [Means to Solve the Problems]

ferroelectric film which consists of metal oxide on substrate with chemical vapor deposition method which uses oxidant which includes metal starting material and  $N_{2O}$  gas and the  $O_{2O}$  gas, is formed.

[Claim(s)]

[Claim 1]

ferroelectric film which consists of metal oxide on substrate with chemical vapor deposition method which uses oxidant which includes metal starting material and  $N_{2O}$  gas and the  $O_{2O}$  gas, is formed manufacturing method\* of ferroelectric film which is made feature

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の高誘電体膜の製造方法において、

BST 膜、ST 膜、又はこれらの積層膜より成る前記高誘電体膜を形成することを特徴とする高誘電体膜の形成方法。

## 【請求項 3】

請求項 2 記載の高誘電体膜の形成方法において、

前記金属原料は、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2\text{tetraglym}_2$ 、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2\text{tetraglym}_2$ 、又は  $\text{Ti}(\text{O-IPr})_2(\text{DPM})_2$  を含むことを特徴とする高誘電体膜の形成方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 記載の高誘電体膜の形成方法において、

前記酸化剤は、前記  $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量と前記  $\text{O}_2$  ガスの流量との和に対する前記  $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量が、75%以上、97%未満であることを特徴とする高誘電体膜の形成方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の高誘電体膜の形成方法において、

前記下地基板の温度を 440 deg C 以上、500 deg C 未満として前記高誘電体膜を形成することを特徴とする高誘電体膜の形成方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の高誘電体膜の形成方法において、

成膜圧力を 0.3Torr 以上、1Torr 以下として前記高誘電体膜を形成することを特徴とする高誘電体膜の形成方法。

## 【請求項 7】

下地基板上に下部電極を形成する工程と、

前記下部電極上に、金属原料と、 $\text{N}_2\text{O}$  ガス及び  $\text{O}_2$  ガスを含む酸化剤とを用いた化学気相成長法により、金属酸化物より成る高誘電体膜を形成する工程と、

前記高誘電体膜上に対向電極を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造

## [Claim 2]

In manufacturing method of ferroelectric membrane which is stated in Claim 1,

BST film, ST film, or aforementioned ferroelectric film which consists of these laminated film is formed by formation method\* of ferroelectric film which is made feature

## [Claim 3]

In formation method of ferroelectric membrane which is stated in Claim 2,

formation method\* of ferroelectric film to which aforementioned metal starting material includes the  $\text{Ba}(\text{DPM})_2\text{tetraglym}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{DPM})_2\text{tetraglym}_2$ , or  $\text{Ti}(\text{O-IPr})_2(\text{DPM})_2$  and makes feature

## [Claim 4]

In formation method of ferroelectric film of Claims 1 through 3,

As for aforementioned oxidant, flow of aforementioned  $\text{N}_2\text{O}$  gas for sum total of flow of aforementioned  $\text{N}_2\text{O}$  gas and the flow of aforementioned  $\text{O}_2$  gas, is under 75% or more, 97% and formation method\* of ferroelectric film which is made feature

## [Claim 5]

In formation method of ferroelectric film which is stated in any one claim of Claims 1 through 4,

Aforementioned ferroelectric film is formed with temperature of the aforementioned substrate as under 440 deg C or greater, 500 deg C formation method\* of ferroelectric film which is made feature

## [Claim 6]

In formation method of ferroelectric film which is stated in any one claim of Claims 1 through 5,

Aforementioned ferroelectric film is formed with film formation pressure as 0.3 Torr or more, 1 Torr or less the formation method\* of ferroelectric film which is made feature

## [Claim 7]

step\* which forms bottom electrode on substrate

On aforementioned bottom electrode, step\* which forms ferroelectric film which consists of metal oxide with chemical vapor deposition method which uses oxidant which includes metal starting material and  $\text{N}_2\text{O}$  gas and  $\text{O}_2$  gas

manufacturing method\* of semiconductor device which possesses step which forms counterelectrode on

方法。

## Specification

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、高誘電体膜の形成方法及び半導体装置の製造方法に係り、特に低温で形成することができる高誘電体膜の形成方法及び半導体装置の製造方法に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、DRAM などの半導体装置の集積化には顕著なものがあるが、更なる半導体装置の集積化が求められており、それに伴い DRAM のキャパシタの微細化が求められている。

しかし、単に DRAM のキャパシタを微細化すると、キャパシタの容量が小さくなってしまうため、キャパシタの誘電体膜の誘電率を向上することが求められている。

#### 【0003】

従来、キャパシタの誘電体膜としては、例えば比誘電率 3.8 のシリコン酸化膜や、比誘電率 7 のシリコン窒化膜が用いられてきたが、半導体装置の集積化に伴い、更なる誘電率の向上が求められている。

そこで、従来のシリコン酸化膜やシリコン窒化膜に代わる誘電体膜として、極めて高い誘電率を有する $[Ba_x, Sr_{(1-x)}]TiO_3$  膜(以下、BST 膜という)等の酸化物高誘電体膜(本明細書においては、便宜上、高誘電体膜と強誘電体膜とを含めて高誘電体膜として表現することとする)が注目されている。

BST 膜は、ペロブスカイト型の結晶構造を有し、結晶化により数百~数千(バルク値)という高い比誘電率を示すものである。

#### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、BST 膜等の高誘電体膜は、ペロブスカイト構造の結晶構造を実現すべく、高温の酸化性雰囲気中で形成する必要があるため、キャパシタの下部電極やバリア層が酸化してしまうことがあり、ひいては下部電極やバリア

aforementioned ferroelectric membrane and makes feature

### [Description of the Invention]

#### [0001]

#### [Technological Field of Invention]

this invention relates to formation method of ferroelectric film, and manufacturing method of the semiconductor device regards formation method of ferroelectric film which can be formed with the especially low temperature and manufacturing method of semiconductor device.

#### [0002]

#### [Prior Art]

Recently, there are marked ones in integration of DRAM or other semiconductor device, but the integration of semiconductor device on that is sought, narrowing of capacitor of the DRAM is sought attendant upon that.

But, when capacitor of DRAM narrowing is done simply, because the capacity of capacitor becomes small, dielectric constant of dielectric film of capacitor is sought improves.

#### [0003]

Until recently, silicon oxide film of for example dielectric constant 3.8 and silicon nitride film of dielectric constant 7 were used as dielectric film of capacitor, improvement of dielectric constant on that is sought, but attendant upon integration of semiconductor device.

Then,  $[Ba_x, Sr_{(1-x)}]TiO_3$  film (Below, you call BST film) or other oxide ferroelectric film (Regarding this specification, on convention, including ferroelectric film and ferroelectric film, we express as ferroelectric film.) which quite possesses high dielectric constant as dielectric film which is substituted to conventional silicon oxide film and silicon nitride film, is observed.

It is something which shows high dielectric constant where BST film has the crystal structure of perovskite type, several hundred~several thousand (bulk value) with says with crystallization.

#### [0004]

#### [Problems to be Solved by the Invention]

But, as for BST film or other ferroelectric film, in order that crystal structure of perovskite structure is actualized, because it is necessary to form in oxidative atmosphere of high temperature, bottom electrode and barrier layer of capacitor do oxidation, is, the consequently bottom electrode and barrier

層が剥がれてしまったり、コンタクト抵抗が上昇してしまうことがあった。

【0005】

下部電極やバリア層の酸化を防止するためには、BST 膜を低温で形成することが考えられるが、下部電極やバリア層が酸化しない程度の低温で BST 膜を形成するとペロブスカイト構造の BST 膜を得ることができず、良好な電気的特性が得られなかった。

本発明の目的は、下部電極やバリア層が酸化されない程度の低温の酸化性雰囲気中で形成することができる高誘電体膜の形成方法及びその高誘電体膜を用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、金属原料と、 $N_2O$  ガス及び  $O_2$  ガスを含む酸化剤とを用いた化学気相成長法により、下地基板の上に金属酸化物より成る高誘電体膜を形成することを特徴とする高誘電体膜の製造方法により達成される。

これにより、 $N_2O$  ガスと  $O_2$  ガスとを含む酸化剤を用いて高誘電体膜を形成するので、下地が酸化しない程度の低い温度で高誘電体膜を形成することができ、また、良好なカバレッジで高誘電体膜を形成することができる。

【0007】

また、上記の高誘電体膜の製造方法において、BST 膜、ST 膜、又はこれらの積層膜より成る前記高誘電体膜を形成することが望ましい。

また、上記の高誘電体膜の形成方法において、前記金属原料は、 $Ba(DPM)_2$  tetraglym<sub>2</sub>、 $Sr(DPM)_2$  tetraglym<sub>2</sub>、又は  $Ti(O-IPr)_2(DPM)_2$  を含むことが望ましい。

【0008】

また、上記の高誘電体膜の形成方法において、前記酸化剤は、前記  $N_2O$  ガスの流量と前記  $O_2$  ガスの流量との和に対する前記  $N_2O$  ガスの流量が、75%以上、97%未満であることが望ましい。

layer exfoliate, contact resistance rises, was.

[0005]

In order to prevent oxidation of bottom electrode and barrier layer, BST film is formed is thought with low temperature, but when bottom electrode and the barrier layer form BST film with low temperature of extent which oxidation is not done, not be able to acquire BST film of perovskite structure, it could not acquire satisfactory electrical property.

As for objective of this invention, bottom electrode and barrier layer are to offer formation method of ferroelectric film which can be formed in oxidative atmosphere of low temperature of extent which oxidation is not done and manufacturing method of semiconductor device which uses its ferroelectric film.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

Above-mentioned objective is achieved ferroelectric film which consists of the metal oxide on substrate with chemical vapor deposition method which uses oxidant which includes metal starting material and  $N_{<sub>2</sub>}$  gas and  $O_{<sub>2</sub>}$  gas, is formed by manufacturing method of the ferroelectric film which is made feature.

Because of this, because ferroelectric film is formed making use of oxidant which includes  $N_{<sub>2</sub>}$  gas and  $O_{<sub>2</sub>}$  gas, substrate forms ferroelectric film with temperature where extent which oxidation is not done is low to be possible, in addition, ferroelectric film can be formed with the satisfactory coverage.

[0007]

In addition, BST film, ST film, or forms aforementioned ferroelectric film which consists of these laminated film in manufacturing method of above-mentioned ferroelectric film, is desirable.

In addition, aforementioned metal starting material includes  $Ba(DPM)_{<sub>2</sub>}$  tetraglym<sub>2</sub>,  $Sr(DPM)_{<sub>2</sub>}$  tetraglym<sub>2</sub>, or  $Ti(O-IPr)_{<sub>2</sub>}(DPM)_{<sub>2</sub>}$ , in formation method of the above-mentioned ferroelectric film, it is desirable.

[0008]

In addition, as for aforementioned oxidant, flow of the aforementioned  $N_{<sub>2</sub>}$  gas for sum total of flow of the aforementioned  $N_{<sub>2</sub>}$  gas and flow of aforementioned  $O_{<sub>2</sub>}$  gas, is under 75% or more, 97% in formation method of above-mentioned ferroelectric film, it is desirable.

これにより、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量を、75%以上、97%未満とするので、下地が酸化しない程度の低い温度で高誘電体膜を形成することができ、また、良好なカバレッジで高誘電体膜を形成することができる。

【0009】

また、上記の高誘電体膜の形成方法において、前記下地基板の温度を 440 deg C 以上、500 deg C 未満として前記高誘電体膜を形成することが望ましい。

これにより、下地基板の温度を 440 deg C 以上、500 deg C 未満とするので、下地が酸化しない程度の低い温度で高誘電体膜を形成することができる。

また、上記の高誘電体膜の形成方法において、成膜圧力を 0.3Torr 以上、1Torr 以下として前記高誘電体膜を形成することが望ましい。

【0010】

また、上記目的は、下地基板上に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に、金属原料と、 $N_2O$  ガス及び  $O_2$  ガスを含む酸化剤とを用いた化学気相成長法により、金属酸化物より成る高誘電体膜を形成する工程と、前記高誘電体膜上に対向電極を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法により達成される。

これにより、 $N_2O$  ガスと  $O_2$  ガスとを含む酸化剤を用いて高誘電体膜を形成するので、下部電極が酸化しない程度の低い温度で高誘電体膜を形成することができ、また、良好なカバレッジで高誘電体膜を形成することができる。

従って、良好な電気的特性を有するキャパシタを有する半導体装置を提供することができる。

【0011】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の一実施形態による高誘電体膜の形成方法について説明をするに先立って、まず、本実施形態により高誘電体膜を形成する際に用いる溶液気化型の CVD (Chemical Vapor Deposition、化学気相堆積) 装置について図 1 を

Because of this, because flow of  $N_{2/O}$  gas and flow of the  $N_{2/O}$  gas for sum total of flow of  $O_{2/gas}$ , are designated as under 75% or more, 97%, substrate forms ferroelectric film with temperature where the extent which oxidation is not done is low to be possible, in addition, ferroelectric film can be formed with satisfactory coverage.

[0009]

In addition, forms aforementioned ferroelectric film in formation method of the above-mentioned ferroelectric film, with temperature of aforementioned substrate as under 440 deg C or greater, 500 deg C is desirable.

Because of this, because temperature of substrate is designated as under 440 deg C or greater, 500 deg C, substrate can form ferroelectric film with temperature where extent which oxidation is not done is low.

In addition, forms aforementioned ferroelectric film in formation method of the above-mentioned ferroelectric film, with film formation pressure as 0.3 Torr or more, 1 Torr or less is desirable.

[0010]

In addition, it is achieved by manufacturing method of semiconductor device where the above-mentioned objective on step\* aforementioned bottom electrode which forms bottom electrode on substrate, has step which forms counterelectrode on the step\* aforementioned ferroelectric film which forms ferroelectric film which consists of the metal oxide with chemical vapor deposition method which uses oxidant which includes metal starting material and  $N_{2/O}$  gas and  $O_{2/gas}$ , and makes feature.

Because of this, because ferroelectric film is formed making use of oxidant which includes  $N_{2/O}$  gas and  $O_{2/gas}$ , bottom electrode forms ferroelectric film with temperature where extent which oxidation is not done is low to be possible, in addition, ferroelectric film can be formed with the satisfactory coverage.

Therefore, semiconductor device which possesses capacitor which possesses the satisfactory electrical property can be offered.

[0011]

#### [Embodiment of the Invention]

You explain with one embodiment of this invention concerning formation method of the ferroelectric film preceding, when forming ferroelectric film first, with this embodiment, concerning CVD (Chemical Vapor deposition, chemical vapor deposition) device of solution evaporation

用いて説明する。

【0012】

図 1 は、溶液気化型の CVD 装置を示す概略図であって、主として、原料を供給するための液体原料供給装置 10 と、液体原料を気化する気化器 24 と、高誘電体膜の形成を行う成膜室 36 とによって構成されている。

液体原料供給装置 10 には、例えば BST 膜の Ba(バリウム)の原料である Ba(DPM)<sub>2</sub>tetraglym<sub>2</sub> を酢酸ブチルに溶かした液体が封入された原料容器 12 と、Sr(ストロンチウム)の原料である Sr(DPM)<sub>2</sub>tetraglym<sub>2</sub> を酢酸ブチルに溶かした溶液が封入された原料容器 14 と、Ti(チタン)の原料である Ti(O-IPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub> を酢酸ブチルに溶かした溶液が封入された原料容器 16 とが設けられている。

【0013】

これら原料容器 12、14、16 には、N<sub>2</sub> ガス供給配管 18 が接続されており、N<sub>2</sub> ガスによって液体原料の液面を押圧することにより液体原料を配管 19 に導入できるようになっている。

それぞれの配管 19 は混合器 21 に接続されており、混合器 21 により液体原料が所望の割合で混合されるようになっている。

混合器は配管 20 を介して液体ポンプ 22 に接続されており、混合器 21 により混合された液体原料は液体ポンプ 22 により気化器 24 に導入できるようになっている。

【0014】

気化器 24 は、液体原料を気化するためのものであり、ヒータ 28 により所定の温度に加熱されている。

キャリアガス供給配管 26 からは、気化した原料のキャリアとなる Ar ガスが気化器 24 内に供給される。

気化器 24 の内部には、通過する液体原料を気化するための多孔質金属板 30 が設けられている。

なお、配管 32 は、気化した原料が析出するのを防止するためヒータ 34 により所定の温度に保持できるようになっている。

type which is used you explain making use of Figure 1.

[0012]

Figure 1, with conceptual diagram which shows CVD device of solution evaporation type, configuration has been done liquid raw material supply device 10 and liquid starting material in order to supply starting material mainly, by film forming chamber 36 which forms vaporizer 24 and the ferroelectric film which evaporate.

In liquid raw material supply device 10, starting material container 14 where solution which melted Sr (DPM)<sub>2</sub>tetraglym<sub>2</sub> which is a starting material of starting material container 12 and Sr (strontium) where liquid which melted Ba (DPM)<sub>2</sub>tetraglym<sub>2</sub> which is a starting material of Ba (barium) of for example BST film in butyl acetate is enclosed in butyl acetate is enclosed and, starting material container 16 where solution which melted Ti (O-IPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub> which is a starting material of Ti (titanium) in butyl acetate is enclosed is provided.

[0013]

N<sub>2</sub> gas supply pipe 18 is connected by these starting material vessel 12, 14, 16, is designed in such a way that it can introduce liquid starting material into pipe 19 by pressing liquid surface of the liquid starting material with N<sub>2</sub> gas.

Respective pipe 19 is connected by mixer 21, is designed in such a way that liquid starting material is mixed at desired ratio by mixer 21.

mixer through pipe 20, is connected by liquid pump 22, liquid starting material which is mixed by mixer 21 is designed in such a way that it can be introduced into vaporizer 24 due to liquid pump 22.

[0014]

vaporizer 24 with those in order to evaporate, has been heated liquid starting material to predetermined temperature by heater 28.

From carrier gas supply pipe 26, Ar gas which becomes carrier of starting material which evaporates is supplied inside vaporizer 24.

porous metal plate 30 in order to evaporate has been provided liquid starting material which is passed in interior of vaporizer 24.

Furthermore, pipe 32 in order to prevent fact that starting material which evaporates precipitates is designed in such a way that it can be kept in predetermined temperature with heater 34.



配管 32 には、気化器の圧力を一定に保つための可変バルブ 29 が設けられている。

【0015】

成膜室 36 には、気化器 24 により気化された原料ガスを供給するための配管 32 と、酸化ガスを供給する酸化ガス供給配管 38 とが接続されている。

本実施形態は、酸化ガスとして  $O_2$  ガスと  $N_2O$  ガスとを用い、 $O_2$  ガスの流量と  $N_2O$  ガスの流量の和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を適宜設定することに主な特徴があるが、これについては後述することとする。

【0016】

成膜室 36 内には、導入されたガスを成膜室 36 内に均一に供給するためのシャワーヘッド 40 と、成膜を行う基板 42 を載置するためのサセプタ 44 が設けられている。

サセプタ 44 には、成膜の際に基板 42 を加熱するヒータ(図示せず)が設けられている。

また、成膜室 36 には真空ポンプ(図示せず)が接続されており、成膜室 36 内部を減圧できるようにになっている。

【0017】

次に、本実施形態による高誘電体膜の形成方法について図 1 を用いて説明する。

まず、成膜室 36 内のサセプタ 44 上に基板 42 を載置する。

次に、排気を行うことにより、成膜室 36 内の圧力を減圧する。

次に、 $N_2$  ガス供給配管 18 から  $N_2$  ガスを原料容器 12、14、16 内に導入することにより、原料容器 12、14、16 内の液体原料の液面を押圧し、液体原料を配管 19 を介して混合器 21 内に供給する。

【0018】

なお、原料容器 12 に封入する液体原料の  $Ba(DPM)_2tetraglym_2$  の濃度は、例えば  $0.15mol/l$  とし、原料容器 14 に封入する液体原料の  $Sr(DPM)_2tetraglym_2$  の濃度は、例えば  $0.15mol/l$  とし、原料容器 16 に封入する液体原料の  $Ti(O-IPr)_2(DPM)_2$  の濃度は、例えば  $0.15mol/l$  とする。

heater34.

variable valve29 because pressure of vaporizer is maintained uniformly isprovided in pipe32.

[0015]

pipe32 in order to supply starting material gas which evaporates by vaporizer24 and oxidizing gas supply pipe38 which supplies oxidizing gas are connected to film forming chamber36.

this embodiment is a main feature in setting flow of  $O_{<sub>2</sub>}$  gas and theratio of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$  gas for sum total of flow of the  $N_{<sub>2</sub>}$  gas appropriately making use of  $O_{<sub>2</sub>}$  gas and  $N_{<sub>2</sub>}$  gas as the oxidizing gas, but concerning this we mention later.

[0016]

susceptor44 in order to mount shower head40 in order to supply to uniform inside film forming chamber36 and substrate42 which does film formation has been provided gas which is introduced inside film forming chamber36.

heater (not shown ) which heats substrate42 to case of film formation isprovided in susceptor44.

In addition, vacuum pump (not shown ) is connected by film forming chamber36, is designed insuch a way that vacuum it is possible film forming chamber36interior.

[0017]

Next, you explain with this embodiment making use of Figure 1 concerning formation method of ferroelectric membrane.

First, substrate42 is mounted on susceptor44 inside film forming chamber36.

Next, pressure inside film forming chamber36 vacuum is done by doing exhaust.

Next, liquid surface of liquid starting material inside starting material vessel12, 14, 16 is pressed byintroducing  $N_{<sub>2</sub>}$  gas into starting material vessel12, 14, 16 from  $N_{<sub>2</sub>}$  gas supply pipe18,, liquid starting material through pipe19, is supplied inside mixer21.

[0018]

Furthermore, concentration of Ba (DPM )  $<sub>2</sub>tetraglym<sub>2</sub>$  of liquid starting material which isenclosed into starting material vessel12 makes for example $0.15mol/l$ , concentration of Sr (DPM )  $<sub>2</sub>tetraglym<sub>2</sub>$  of liquid starting material which is enclosed into starting material vessel14 makes for example $0.15mol/l$ ,concentration of Ti (O-IPr )  $<sub>2</sub>$  (DPM )  $<sub>2</sub>$  of liquid

【0019】

また、これら液体原料の供給量については、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$  tetraglym<sub>2</sub> が溶解された液体原料については、例えば 0.05cc/min、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  tetraglym<sub>2</sub> が溶解された液体原料については、例えば 0.05cc/min、 $\text{Ti}(\text{O-IPr})_2(\text{DPM})_2$  が溶解された液体原料については、例えば 0.1cc/min とする。

【0020】

次に、液体原料を混合器 21 により混合し、混合された液体原料を液体ポンプ 22 を用いて気化器 24 内に供給する。

気化器 24 内に導入された液体原料を気化するためのヒータ 28 の温度は、液体原料の気化温度より高く、液体原料の分解温度より低く設定する必要があるため、例えば 240 deg C とする。

【0021】

気化器 24 により気化された原料は、キャリアガス供給配管 26 から気化器 24 内に導入される Ar ガスにより、配管 32 等を介して成膜室 36 内に供給する。

Ar ガスの流量については、例えば 200cc/min とする。

一方、ガス供給配管 38 から、 $\text{N}_2\text{O}$  ガスと  $\text{O}_2$  ガスとの混合ガスより成る酸化ガスを、成膜室 36 内に供給する。

酸化ガスの総流量は例えば 300cc/min とする。

ここで用いられる  $\text{N}_2\text{O}$  ガスは、 $\text{O}_2$  ガスに比べ活性酸素種を生成しやすいため、酸化力の強いガスである。

【0022】

なお、基板 42 上に BST 膜より成る高誘電体膜を形成する際の成膜室 36 内の圧力は、0.5 Torr とする。

なお、成膜室 36 内の圧力は 0.5 Torr に限定されるものではなく、例えば 0.3~1 Torr の範囲で適宜設定することができる。

starting material which is enclosed into starting material vessel 16 makes for example 0.15 mol/l.

【0019】

for example 0.05cc/min,  $\text{Ti}(\text{O-IPr})_2(\text{DPM})_2$  is melted concerning liquid starting material where the for example 0.05cc/min,  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  tetraglym<sub>2</sub> is melted concerning liquid starting material where Ba  $(\text{DPM})_2$  tetraglym<sub>2</sub> is melted concerning supply amount of these liquid starting material,, it makes the for example 0.1cc/min concerning liquid starting material where, in addition.

【0020】

Next, liquid starting material is mixed with mixer 21, liquid starting material which is mixed is supplied inside vaporizer 24 making use of liquid pump 22.

liquid starting material which is introduced into vaporizer 24 because it is necessary for temperature of heater 28 in order to evaporate to be higher than the vaporization temperature of liquid starting material, to set lower than decomposition temperature of liquid starting material, it makes for example 240 deg C.

【0021】

Through pipe 32 etc, with Argas which from carrier gas supply pipe 26 is introduced into vaporizer 24, it supplies starting material which evaporates by vaporizer 24, inside film forming chamber 36.

Concerning flow of Argas, it makes for example 200cc/min.

On one hand, from gas supply pipe 38, oxidizing gas which consists of mixed gas of  $\text{N}_2\text{O}$  gas and  $\text{O}_2$  gas, is supplied inside film forming chamber 36.

total flow of oxidizing gas makes for example 300cc/min.

$\text{N}_2\text{O}$  gas which is used here to form active oxygen species damages easily in comparison with  $\text{O}_2$  gas, it is a gas where oxidative strength is strong.

【0022】

Furthermore, when forming ferroelectric film which consists of BST film on the substrate 42, pressure inside film forming chamber 36 makes 0.5 Torr.

Furthermore, pressure inside film forming chamber 36 is not something which is limited in 0.5 Torr, it can set appropriately in range of for example 0.3~1 Torr.

本実施形態による高誘電体膜の形成方法は、ガス供給配管 38 から導入する酸化ガスとして  $N_2O$  ガスと  $O_2$  ガスとの混合ガスを用い、酸化ガス中の  $N_2O$  ガスの割合、即ち、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を適宜設定することに特徴があるものである。

#### 【0023】

BST 膜より成る高誘電体膜を形成する場合における、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の適切な割合について、図 2 を用いて説明する。

図 2 は、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を適宜設定した場合の、BST 膜の結晶状態を示す XRD(X-Ray Diffraction)回折パターンである。

なお、XRD 回折パターンは、試料に X 線を照射し、散乱 X 線の強度を測定することにより得ることができる。

#### 【0024】

図 2 の横軸は入射角  $\theta$  の 2 倍の角度である  $2\theta$  の値を示し、縦軸は供試体により反射される X 線強度を示している。

$N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合は、75%、87%、90%、93%、97%と変化させた。

図 2 から分かるように、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合が 75%の場合には、BST 層の(110)面に対応するスペクトルは強く生じているが、(100)面や(200)面に対応するスペクトルは弱い。

#### 【0025】

これに対し、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を、87%、90%、又は 93%とした場合には、いずれも BST 層の(100)面、(110)面、及び(200)面に対応するスペクトルが強く生じている。

従って、これらの場合には、良好なペロブスカイト構造を有する BST 層が得られていると考えられる。

#### 【0026】

また、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に

formation method of ferroelectric film, ratio of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas in oxidizing gas, namely, issomething which is feature in setting ratio of flow of the  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas for sum total of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas and flow of the  $O_{<sub>2</sub>}$ gas appropriately with this embodiment making use of mixed gas of the  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas and  $O_{<sub>2</sub>}$ gas as oxidizing gas which is introduced from gas supply pipe38.

#### 【0023】

When ferroelectric film which consists of BST film is formed you can put, youexplain concerning appropriate ratio of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas forsum total of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas and flow of  $O_{<sub>2</sub>}$ gas,making use of Figure 2.

Figure 2 is XRD (X-Ray Diffraction ) diffraction pattern which shows, crystalline state of BST film when ratio of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas for sum total of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas and flow of  $O_{<sub>2</sub>}$ gas is set appropriately.

Furthermore, XRD diffraction pattern can irradiate X-ray to specimen, canacquire by measuring intensity of scattering X-ray.

#### 【0024】

abscissa of Figure 2 shows value of  $2\theta$  which are of the incidence angle; $\theta$  a angle 2 -fold, vertical axis has shown x-ray intensity which isreflected by test sample.

flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas and ratio of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas for sumtotal of flow of  $O_{<sub>2</sub>}$ gas changed, 75%, 87%, 90%, 93% and 97%.

As understood from Figure 2, when ratio of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas forsum total of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas and flow of  $O_{<sub>2</sub>}$ gas is 75%, spectrum which corresponds to (110) plane of BST layer occursstrongly, but (100) plane and spectrum which corresponds to (200) surface are weak.

#### 【0025】

Vis-a-vis this, when flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas and ratio of flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas for sum total of flow of  $O_{<sub>2</sub>}$ gas, 87%, 90% or 93%it does, in each case (100) plane, (110) plane, of BST layer and the spectrum which corresponds to (200) surface occur strongly.

Therefore, in these cases, it is thought that BST layer whichpossesses satisfactory perovskite structure is acquired.

#### 【0026】

In addition, when flow of  $N_{<sub>2</sub>}$ Ogas and ratio of

対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を 97%とした場合には、BST 層の(110)面に対応するスペクトルは強く生じているが、BST 層の(100)面や(200)面に対応するスペクトルはほとんど生じていない。

従って、図 2 に示す XRD 回折パターンから、良質な BST 膜より成る高誘電体膜を得るためには、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を、75%以上、97%未満の範囲で適宜設定することが望ましいと考えられる。

【0027】

次に、BST 膜より成る高誘電体膜 68 を形成する際の適切な基板温度について図 3 を用いて説明する。

図 3 は、基板温度を変化させた場合の BST 膜の結晶状態を示す XRD 回折パターンである。

基板温度を 440 deg C、450 deg C、460 deg C として、それぞれの場合について XRD 回折パターンを測定した。

図 3 から分かるように、基板温度 440 deg C の場合には、BST 膜の結晶に対応するスペクトルはわずかしき得られていないが、基板温度 450 deg C の場合には BST 膜の結晶に対応するスペクトルが大きく得られており、460 deg C では BST 膜の結晶に対応するスペクトルが更に大きく得られている。

この結果から、ペロブスカイト構造の良好な BST 膜を形成するためには、基板温度を 440 deg C 以上に設定する必要があると考えられる。

【0028】

このように基板温度を 440 deg C 以上に設定すれば、ペロブスカイト構造を有する BST 膜より成る高誘電体膜 68 を形成することが可能であると考えられるが、単に基板温度を高くすればよいわけではない。

前述したように、高温で BST 膜を形成すると、下部電極 66 やバリア層 62 が酸化してしまうからである。

図 4 は、バリア層 62 と下部電極 66 とを形成した後に加熱を行った場合の下部電極 66 と導体プラグ 56 との間のコンタクト抵抗を示したものである。

横軸は、下部電極 66 と導体プラグ 56 との間を流れる電流値を示し、縦軸はコンタクト抵抗を示

flow of the  $N_{2O}$  gas for sum total of flow of  $O_2$  gas 97% are done, the spectrum which corresponds to (110) plane of BST layer occurs strongly, but (100) plane of BST layer and spectrum which corresponds to (200) surface do not occur for most part.

Therefore, in order from XRD diffraction pattern which is shown in Figure 2, to obtain ferroelectric film which consists of good quality BST film, it is thought that ratio of flow of  $N_{2O}$  gas for sum total of flow of  $N_{2O}$  gas and flow of  $O_2$  gas, is set appropriately in range under 75% or more, 97% is desirable.

[0027]

When next, forming ferroelectric film 68 which consists of BST film, concerning appropriate substrate temperature you explain making use of Figure 3.

Figure 3 substrate temperature is XRD diffraction pattern which shows crystalline state of BST film when it changes.

With substrate temperature as 440 deg C, 450 deg C, 460 deg C, when it is each one, being attached, it measured XRD diffraction pattern.

Way you understand from Figure 3, in case of substrate temperature 440 deg C, spectrum which corresponds to crystal of BST film is acquired barely only. In case of substrate temperature 450 deg C spectrum which corresponds to crystal of the BST film is largely acquired, with 460 deg C spectrum which corresponds to crystal of BST film is largely acquired furthermore.

In order from result, to form satisfactory BST film of perovskite structure, it is thought that it is necessary to set substrate temperature to 440 deg C or greater.

[0028]

This way if substrate temperature is set to 440 deg C or greater, it is thought that the ferroelectric film 68 which consists of BST film which possesses perovskite structure is formed is possible, but simply substrate temperature high should have been made reason is not.

As mentioned earlier, when BST film is formed with high temperature, because bottom electrode 66 and barrier layer 62 do oxidation.

Figure 4 after forming barrier layer 62 and bottom electrode 66 is bottom electrode 66 when it heated, and something which shows contact resistance between conductor plug 56.

abscissa between bottom electrode 66 and conductor plug 56 shows current which flows, vertical axis has shown contact

している。

なお、加熱時間は 30 分とした。

【0029】

未加熱、即ち加熱を行わなかった場合は、コンタクト抵抗は約 20 Ω であり、450 deg C で加熱した場合は約 30 Ω と良好なコンタクト抵抗が得られているが、500 deg C で加熱した場合には約 65-88 Ω とコンタクト抵抗が上昇してしまっている。

このことから、500 deg C 程度の高温で BST 膜より成る高誘電体膜 68 を形成した場合には、下部電極 66 と導体プラグ 56 とが酸化してしまうため、下部電極 66 と導体プラグ 56 との間のコンタクト抵抗が上昇してしまい、良好な電気的特性を有する半導体装置を製造することが困難になると考えられる。

【0030】

従って、図 4 から検討すると、BST 膜より成る高誘電体膜 68 を成膜する際には、基板温度を 500 deg C 未満とする必要があり、460 deg C 以下であれば更に望ましいと考えられる。

そして、図 3 に示した結果及び図 4 に示した結果から総合的に考えると、BST 膜より成る高誘電体膜 68 を形成する際には、基板温度を 440 deg C 以上、500 deg C 未満の範囲に設定する必要があり、基板温度 450 deg C~460 deg C であれば望ましいと考えられる。

【0031】

このようにして BST 膜より成る高誘電体膜 68 が形成されるが、BST 膜、即ち  $[\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}]\text{TiO}_3$  膜の Ba の組成比 X は、 $X=0\sim 0.7$  の範囲で適宜設定することができる。

Ba の組成比 X を 0.7 より大きくした場合には、より高温での成膜が必要となり、また、強誘電体膜である  $\text{BaTiO}_3$  膜に近似した性質があらわれることとなる。

【0032】

また、Ba の組成比 X を 0、即ち  $\text{SrTiO}_3$  膜とした場合には、比誘電率 200 程度の高誘電体膜 68 を得ることができる。

次に、上述した高誘電体膜の形成方法を用いた半導体装置の製造方法について図 5 乃至図 8 を用いて説明する。

resistance.

Furthermore, heating time made 30 min.

[0029]

When unheated, namely heating was not done, as for contact resistance when with approximately 20:ohm, it heats with 450 deg C, approximately 30:ohm and satisfactory contact resistance are acquired, but when it heats with 500 deg C, approximately 65 - 88:ohm and contact resistance have risen.

When from now on, ferroelectric film 68 which consists of BST film with high temperature of 500 deg C extent was formed, because bottom electrode 66 and conductor plug 56 oxidation it does, it is thought that contact resistance between bottom electrode 66 and conductor plug 56 rises, semiconductor device which possesses satisfactory electrical property is produced becomes difficult.

[0030]

Therefore, when it examines from Figure 4, when film formation doing the ferroelectric film 68 which consists of BST film, if it is necessary to designate the substrate temperature as under 500 deg C and they are 460 deg C or less, it is thought that furthermore it is desirable.

When and, you think comprehensively from result which is shown in Figure 3 and result which is shown in Figure 4, when forming the ferroelectric film 68 which consists of BST film, if it is necessary to set substrate temperature to range under 440 deg C or greater, 500 deg C and it is a substrate temperature 450 deg C~460 deg C, it is thought that it is desirable.

[0031]

ferroelectric film 68 which consists of BST film this way is formed, but it can set composition ratio X of Ba of BST film, namely  $[\text{Ba}_{<sub>X</sub>\text{Sr}_{<sub>(1-X)</sub>] \text{TiO}_{<sub>3</sub>}$  film, appropriately in range of  $X=0\sim 0.7$ .

When composition ratio X of Ba it enlarges than 0.7, film formation at, a higher temperature becomes in addition, means necessary, with that the property which closely resembles to  $\text{BaTiO}_{<sub>3</sub>}$  film which is a ferroelectric film appears.

[0032]

In addition, when composition ratio X of Ba 0, namely it makes  $\text{SrTiO}_{<sub>3</sub>}$  film, ferroelectric film 68 of dielectric constant 200 extent can be acquired.

Next, you explain making use of Figure 5 to Figure 8 concerning manufacturing method of the semiconductor device which uses formation method of ferroelectric film which description above is done.

図5乃至図8は、本実施形態による半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【0033】

まず、図5(a)に示すように、LOCOS(LOCAl Oxidation of Silicon)法により、シリコン基板である基板42上の表面に素子領域を画定する素子分離膜44を形成する。

次に、素子領域に、側面にサイドウォール絶縁膜46が形成されたゲート電極48と、ソース/ドレイン拡散層50a、50bとを有するトランジスタを形成する(図5(a)参照)。

【0034】

次に、全面に、CVD法により、シリコン酸化膜より成る層間絶縁膜52を形成する(図5(b)参照)。

次に、層間絶縁膜52に、トランジスタのソース/ドレイン拡散層50bに達するコンタクトホール54を形成する(図5(c)参照)。

次に、全面に、CVD法により、ポリシリコン層(図示せず)を形成する。

【0035】

次に、CMP法により、層間絶縁膜52の表面が露出するまでポリシリコン層を研磨する。

これにより、コンタクトホール54内にポリシリコン層より成る導体プラグ56が形成されることとなる(図6(a)参照)。

次に、全面に、スパッタ法により、膜厚20nmのTi膜58を形成する。

スパッタ条件は、ターゲットをTi、入射パワーを500W、基板温度を300 deg C、スパッタガスをAr、成膜室内の圧力を5mTorrとすることができる。

【0036】

次に、全面に、スパッタ法により、膜厚50nmのTiN膜60を形成する。

スパッタ条件は、ターゲットをTi、入射パワーを5kW、基板温度を300 deg C、スパッタガスをAr及びN<sub>2</sub>、成膜圧力を5mTorrとすることができる。

こうして、Ti膜58及びTiN膜60より成るバリア層62が形成されることとなる。

which description above is done.

Figure 5 to Figure 8 is step sectional view which shows manufacturing method of semiconductor device with the this embodiment.

[0033]

First, as shown in Figure 5 (a), element-isolating film44 which demarcates element region to surface on substrate42 which is a silicon substrate with LOCOS (Local oxidation of Silicon) method, is formed.

Next, in element region, transistor which possesses gate electrode48 and source/drain diffusion layer50a, 50b where sidewall insulating film46 was formed to side face is formed (Figure 5 (a) reference).

[0034]

Next, in entire surface, interlayer insulating film52 which consists of silicon oxide film with the CVD method, is formed (Figure 5 (b) reference).

Next, in interlayer insulating film52, contact hole54 which reaches to source/drain diffusion layer50b of transistor is formed (Figure 5 (c) reference).

Next, in entire surface, polysilicon layer (not shown) is formed with CVD method.

[0035]

Until next, surface of interlayer insulating film52 exposes with CMP method, polysilicon layer is ground.

Because of this, it means with that conductor plug56 which consists of the polysilicon layer inside contact hole54 is formed (Figure 6 (a) reference).

Next, in entire surface, Ti film58 of film thickness20nm is formed with sputtering method.

sputter condition target Ti, incident power 500 W, substrate temperature 300 deg C, sputter gas candesignate pressure inside Ar, film forming chamber as 5 mTorr.

[0036]

Next, in entire surface, TiN film60 of film thickness50nm is formed with sputtering method.

sputter condition target Ti, incident power 5 kW, substrate temperature 300 deg C, sputter gas candesignate Ar and N<sub>2</sub>, film formation pressure as 5 mTorr.

In this way, it means with that barrier layer62 which consists of Ti film58 and TiN film60 is formed.

なお、このバリア層 62 は、後工程でバリア層 62 上に形成される Ru 層 64 がデバイス中に拡散するのを防止するためのものである。

【0037】

次に、バリア層 62 上に、スパッタ法により、膜厚 500nm の Ru 層 64 を形成する。

スパッタ条件は、ターゲットを Ru、入射パワーを 1kW、基板温度を 300 deg C、スパッタガスを Ar、成膜圧力を 5mTorr とすることができる(図 6(b)参照)。

次に、フォトリソグラフィ技術により、Ru 層 64 をパターニングし、Ru 層 64 より成る下部電極 66 を形成する。

【0038】

次に、下部電極 66 をマスクとして、バリア層 62 をエッチングする(図 7(a)参照)。

次に、図 7(b)に示すように、全面に、膜厚 100nm の BST 膜より成る高誘電体膜 68 を形成する。

高誘電体膜 68 は、上述した本実施形態による高誘電体膜の形成方法により形成することができる。

【0039】

次に、対向電極の形状に開口したメタルスルーマスク(図示せず)を用いて、 $\phi$  0.5mm、膜厚 30nm の対向電極 70 を形成する。

こうして、下部電極 66、高誘電体膜 68、対向電極 70 より成るキャパシタ 72 を有する本実施形態による半導体装置が製造されることとなる(図 8 参照)。

(リーク電流)つぎに、本実施形態による半導体装置のキャパシタのリーク電流について図 9 を用いて説明する。

図 9 は、本実施形態による半導体装置のキャパシタのリーク電流を示すグラフである。

横軸はキャパシタの下部電極 66 と対向電極 70 との間に加える印加電圧を示しており、縦軸はキャパシタ 72 の下部電極 66 と対向電極 70 との間を流れるリーク電流を示している。

なお、図 9 は、基板温度 450 deg C、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を 90%として高誘電体膜 68 を形成した場合のキャパシタ 72 のリーク電流である。

Furthermore, as for this barrier layer 62, Ru layer 64 which is formed on barrier layer 62 with postprocessing is something in order to prevent fact that scattering it does in device.

[0037]

Next, on barrier layer 62, Ru layer 64 of film thickness 500nm is formed with the sputtering method.

sputter condition target Ru, incident power 1 kW, substrate temperature 300 deg C, sputter gas candidate Ar, film formation pressure as 5 mTorr, (Figure 6 (b) reference).

Next, Ru layer 64 patterning is done with photolithography technology, bottom electrode 66 which consists of Ru layer 64 is formed.

[0038]

Next, barrier layer 62 etching is done with bottom electrode 66 as mask, (Figure 7 (a) reference).

As next, shown in Figure 7 (b), in entire surface, ferroelectric film 68 which consists of BST film of film thickness 100nm is formed.

It can form ferroelectric film 68, with this embodiment which description above is done with formation method of ferroelectric film.

[0039]

Next, counterelectrode 70 of the  $\phi$  0.5 mm, film thickness 30nm is formed making use of metals \*\* mask (not shown) which aperture is done to shape of counterelectrode.

In this way, it means with that semiconductor device is produced with this embodiment which possesses capacitor 72 which consists of bottom electrode 66, ferroelectric film 68, counterelectrode 70 (Figure 8 reference).

(leakage current) Next, you explain with this embodiment making use of Figure 9 concerning leakage current of capacitor of semiconductor device.

Figure 9 is chart which shows leakage current of capacitor of semiconductor device with this embodiment.

abscissa has shown bottom electrode 66 of capacitor and applied voltage which is added between counterelectrode 70, vertical axis bottom electrode 66 of capacitor 72 and between counterelectrode 70 has shown leakage current which flows.

Furthermore, Figure 9, 90% doing flow of substrate temperature 450 deg C,  $N_2O$  gas, and the ratio of flow of  $N_2O$  gas for sum total of flow of the  $O_2$  gas is leakage current of capacitor 72 when it formed ferroelectric film 68.

【0040】

図 9 から分かるように、印加電圧 1V におけるキャパシタ 72 のリーク電流は約  $5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  程度であり、良好な結果が得られている。

また、この半導体装置の高誘電体膜 68 の比誘電率を測定したところ、146 と極めて高い値が得られた。

(高誘電体膜のカバレッジ)次に、本実施形態による半導体装置の高誘電体膜 68 のカバレッジについて図 10 を用いて説明する。

図 10 は、 $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量と  $\text{O}_2$  ガスの流量との和に対する  $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量の割合を 70%、80%、90%と変化させた場合の、高誘電体膜 68 のカバレッジ特性を示すグラフである。

【0041】

図 10 において、横軸は隣接する下部電極の離間距離、いわゆる抜き幅を示しており、縦軸は高誘電体膜 68 のカバレッジを示している。

なお、カバレッジは、下部電極 66 の上面の高誘電体膜 68 の厚さを a、下部電極 66 の側面の高誘電体膜 68 の厚さを b とし、 $(b/a) \times 100\%$  により表している。

また、下部電極 66 の高さは、 $0.8 \mu\text{m}$  とした。

また、BST 膜より成る高誘電体膜 68 を形成する際の基板温度は  $450 \text{ deg C}$  とした。

【0042】

$\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量と  $\text{O}_2$  ガスの流量との和に対する  $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量の割合が 70% の場合には、隣接する下部電極 66 の離間距離が  $0.5 \mu\text{m}$  まで減少するとカバレッジ 55% 程度まで低下してしまっているが、 $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量と  $\text{O}_2$  ガスの流量との和に対する  $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量の割合が 80% や 90% の場合には、隣接する下部電極 66 の離間距離が約  $0.5 \mu\text{m}$  まで狭くなってもカバレッジの低下は生じていない。

【0043】

従って、この結果から、 $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量と  $\text{O}_2$  ガスの流量との和に対する  $\text{N}_2\text{O}$  ガスの流量の割合を適切な値に設定することで、高誘電体膜 68 のカバレッジを向上することができると考えられる。

[0040]

As understood from Figure 9, as for leakage current of capacitor 72 in the applied voltage 1 V with approximately  $5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  extent, satisfactory result is acquired.

In addition, when dielectric constant of ferroelectric film 68 of this semiconductor device was measured, 146 quite high value acquired.

(coverage of ferroelectric film) Next, you explain with this embodiment making use of Figure 10 concerning coverage of ferroelectric film 68 of semiconductor device.

Figure 10, flow of  $\text{N}_2$  gas and ratio of flow of  $\text{N}_2$  gas for sum total of flow of  $\text{O}_2$  gas 70%, 80% and 90% is the chart which shows, coverage characteristic of ferroelectric film 68 when it changes.

[0041]

In Figure 10, abscissa has shown separation distance, so-called pulling out width of the bottom electrode which is adjacent, vertical axis has shown coverage of ferroelectric film 68.

Furthermore, thickness of ferroelectric film 68 of top of bottom electrode 66 you display coverage, with thickness of ferroelectric film 68 of side face of the a, bottom electrode 66 as b, with  $(b/a) \times 100\%$ .

In addition, height of bottom electrode 66 made  $0.8 \mu\text{m}$ .

In addition, when forming ferroelectric film 68 which consists of BST film, the substrate temperature made  $450 \text{ deg C}$ .

[0042]

When when ratio of flow of  $\text{N}_2$  gas for sum total of the flow of  $\text{N}_2$  gas and flow of  $\text{O}_2$  gas is 70%, separation distance of the bottom electrode 66 which is adjacent to  $0.5 \mu\text{m}$  decreases it has decreased to coverage 55% extent, but when ratio of flow of  $\text{N}_2$  gas for sum total of flow of  $\text{N}_2$  gas and flow of  $\text{O}_2$  gas is 80% and 90%, separation distance of bottom electrode 66 which is adjacent becoming narrow to approximately  $0.5 \mu\text{m}$ , decrease of coverage does not occur.

[0043]

Therefore, from result, by fact that ratio of flow of the  $\text{N}_2$  gas for sum total of flow of  $\text{N}_2$  gas and flow of the  $\text{O}_2$  gas is set to appropriate value, coverage of ferroelectric film 68 is thought that it can improve.



ところで、上述したように、良好な BST 膜より成る高誘電体膜 68 を低温で形成するためには、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を 75%以上、97%未満の範囲とすることが望ましいが、図 10 から分かるように、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を 75%以上、97%未満の範囲とした場合には極めて良好なカバレッジが得られると考えられる。

[0044]

なお、更に、下部電極 66 のアスペクト比を 5 まで高くして高誘電体膜 68 のカバレッジを測定したところ、本実施形態では 88%という良好なカバレッジを得ることができた。

即ち、本実施形態では、下部電極 66 のアスペクト比を高くした場合でも、良好なカバレッジを有する高誘電体膜 68 を形成することができる。

[0045]

従って、本実施形態によれば、低温であっても良好な BST 膜より成る高誘電体膜を形成することができ、しかも、カバレッジ特性までも向上することができるのである。

このように、本実施形態によれば、酸化ガスとして  $N_2O$  ガスと  $O_2$  ガスとを用い、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を 75%以上、97%未満の範囲で適宜設定するので、下部電極やバリア層が酸化しない程度の低い温度で BST 膜より成る高誘電体膜を形成することができ、また、良好なカバレッジで BST 膜より成る高誘電体膜を形成することができる。

[0046]

[変形実施形態]本発明は上記実施形態に限らず種々の変形が可能である。

例えば、上記実施形態では、単層の BST 膜により高誘電体膜を構成したが、単層のみ成らず、BST 膜の積層膜により高誘電体膜を構成してもよい。

また、上記実施形態では、BST 膜より成る高誘電体膜を用いたが、BST 膜のみならず、Ba を含まない  $SrTiO_3$ (ST)膜を用いてもよい。

By way, above-mentioned way, in order to form ferroelectric film 68 which consists of satisfactory BST film with low temperature, flow of the  $N_{2O}$  gas and ratio of flow of  $N_{2O}$  gas for sum total of the flow of  $O_{2O}$  gas are designated as range under 75% or more, 97%, it is desirable, but as understood from Figure 10, When flow of  $N_{2O}$  gas and ratio of flow of  $N_{2O}$  gas for sum total of flow of  $O_{2O}$  gas are designated as range under 75% or more, 97%, it is thought that quite satisfactory coverage is acquired.

[0044]

Furthermore, furthermore, making aspect ratio of bottom electrode 66 high up to 5, when it measured coverage of ferroelectric film 68, with this embodiment 88% it could acquire satisfactory coverage which you say.

Namely, with this embodiment, ferroelectric film 68 which possesses satisfactory coverage can be formed even with when aspect ratio of bottom electrode 66 is made high.

[0045]

Therefore, according to this embodiment, and forms ferroelectric film which consists of satisfactory BST film with low temperature to be possible, furthermore, it can improve to coverage characteristic.

This way, because ratio of flow of  $N_{2O}$  gas for sum total of flow of  $N_{2O}$  gas and flow of  $O_{2O}$  gas making use of the  $N_{2O}$  gas and  $O_{2O}$  gas according to this embodiment, as oxidizing gas, is set appropriately in range under 75% or more, 97%, bottom electrode and barrier layer form ferroelectric film which consists of BST film with temperature which extent which oxidation is not done is low to be possible, In addition, ferroelectric film which consists of BST film with the satisfactory coverage can be formed.

[0046]

As for [modified working example shape] this invention various deformation is possible not just the above-mentioned embodiment.

With for example above-mentioned embodiment, ferroelectric film configuration was done with BST film of single layer, but only single layer does not become, the configuration is possible to do ferroelectric film with laminated film of BST film.

In addition, with above-mentioned embodiment, ferroelectric film which consists of BST film was used, but BST film furthermore, making use of the  $SrTiO_3$ (ST) film which does not include Ba it is good.

【0047】

また、上記実施形態では、単層の BST 膜により高誘電体膜を構成したが、単層のみならず、BST 膜と ST 膜との積層膜により高誘電体膜を構成してもよい。

【0048】

【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、酸化ガスとして  $N_2O$  ガスと  $O_2$  ガスとを用い、 $N_2O$  ガスの流量と  $O_2$  ガスの流量との和に対する  $N_2O$  ガスの流量の割合を 75%以上、97%未満の範囲で適宜設定するので、下部電極やバリア層が酸化しない程度の低い温度で BST 膜より成る高誘電体膜を形成することができ、また、良好なカバレッジで BST 膜より成る高誘電体膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

溶液気化型の CVD 装置を示す概略図である。

【図2】

酸化ガス中の  $N_2O$  ガスの割合を変化させた場合の BST 膜の結晶状態を示す XRD 回折パターンである。

【図3】

基板温度を変化させた場合の BST 膜の結晶状態を示す XRD 回折パターンである。

【図4】

加熱温度によるコンタクト抵抗の変化を示したグラフである。

【図5】

本発明の一実施形態による半導体装置の製造方法を示す工程断面図(その 1)である。

【図6】

本発明の一実施形態による半導体装置の製造方法を示す工程断面図(その 2)である。

【図7】

本発明の一実施形態による半導体装置の製造方法を示す工程断面図(その 3)である。

【0047】

In addition, with above-mentioned embodiment, ferroelectric film configuration was done with BST film of single layer, but only single layer does not become, configuration is possible to do ferroelectric film with laminated film of BST film and ST film.

【0048】

[Effects of the Invention]

Because ratio of flow of  $N_{2O}$  gas for sum total of flow of  $N_{2O}$  gas and flow of  $O_2$  gas making use of  $N_{2O}$  gas and  $O_2$  gas sort above, according to this invention, as oxidizing gas, is set appropriately in range under 75% or more, 97%, bottom electrode and barrier layer form ferroelectric film which consists of BST film with temperature which extent which oxidation is not done is low to be possible, In addition, ferroelectric film which consists of BST film with the satisfactory coverage can be formed.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a conceptual diagram which shows CVD device of solution evaporation type.

[Figure 2]

Ratio of  $N_{2O}$  gas in oxidizing gas it is a XRD diffraction pattern which shows crystalline state of BST film when it changes.

[Figure 3]

substrate temperature it is a XRD diffraction pattern which shows crystalline state of BST film when it changes.

[Figure 4]

It is a chart which shows change of contact resistance with heating temperature.

[Figure 5]

It is a step sectional view (That 1) which shows manufacturing method of semiconductor device with one embodiment of this invention.

[Figure 6]

It is a step sectional view (That 2) which shows manufacturing method of semiconductor device with one embodiment of this invention.

[Figure 7]

It is a step sectional view (That 3) which shows manufacturing method of semiconductor device with one embodiment of this invention.

## 【図8】

本発明の一実施形態による半導体装置の製造方法を示す工程断面図(その 4)である。

## 【図9】

キャパシタのリーク電流を示すグラフである。

## 【図10】

高誘電体膜のカバレッジ特性を示すグラフである。

## 【符号の説明】

10

液体原料供給装置

12

原料容器

14

原料容器

16

原料容器

18

N2 ガス供給配管

19

配管

20

配管

21

混合器

22

液体ポンプ

24

気化器

26

キャリアガス供給配管

28

ヒータ

29

embodiment of this invention.

## [Figure 8]

It is a step sectional view (That 4) which shows manufacturing method of semiconductor device with one embodiment of this invention.

## [Figure 9]

It is a chart which shows leakage current of capacitor.

## [Figure 10]

It is a chart which shows coverage characteristic of ferroelectric film.

## [Explanation of Symbols in Drawings]

10

liquid raw material supply device

12

starting material vessel

14

starting material vessel

16

starting material vessel

18

N2gas supply pipe

19

pipe

20

pipe

21

mixer

22

liquid pump

24

vaporizer

26

carrier gas supply pipe

28

heater

29

|             |                              |
|-------------|------------------------------|
| 可変バルブ       | variable valve               |
| 30          | 30                           |
| 多孔質金属板      | porous metal plate           |
| 32          | 32                           |
| 配管          | pipe                         |
| 34          | 34                           |
| ヒータ         | heater                       |
| 36          | 36                           |
| 成膜室         | film forming chamber         |
| 38          | 38                           |
| 酸化ガス供給配管    | oxidizing gas supply pipe    |
| 40          | 40                           |
| シャワーヘッド     | shower head                  |
| 42          | 42                           |
| 基板          | substrate                    |
| 44          | 44                           |
| サセプタ        | susceptor                    |
| 46          | 46                           |
| サイドウォール絶縁膜  | sidewall insulating film     |
| 48          | 48                           |
| ゲート電極       | gate electrode               |
| 50a         | 50a                          |
| ソース/ドレイン拡散層 | source/drain diffusion layer |
| 50b         | 50b                          |
| ソース/ドレイン拡散層 | source/drain diffusion layer |
| 52          | 52                           |
| 層間絶縁膜       | interlayer insulating film   |
| 54          | 54                           |
| コンタクトホール    | contact hole                 |
| 56          | 56                           |
| 導体プラグ       | conductor plug               |
| 58          | 58                           |
| Ti 膜        | Ti film                      |
| 60          | 60                           |
| TiN 膜       | TiN film                     |

62

バリア層

64

Ru 層

66

下部電極

68

高誘電体膜

70

対向電極

72

キャパシタ

Drawings

【図1】

溶液気化型のCVD装置を示す概略図

62

barrier layer

64

Ru 層

66

bottom electrode

68

ferroelectric film

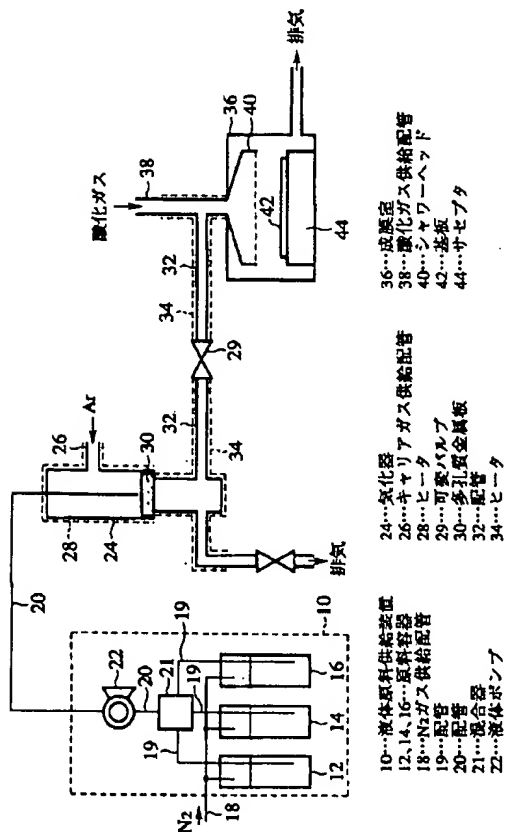
70

counterelectrode

72

capacitor

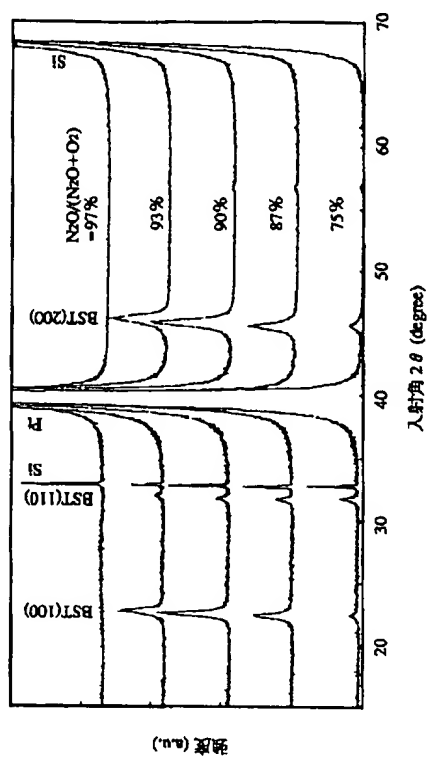
[Figure 1]



【図2】

[Figure 2]

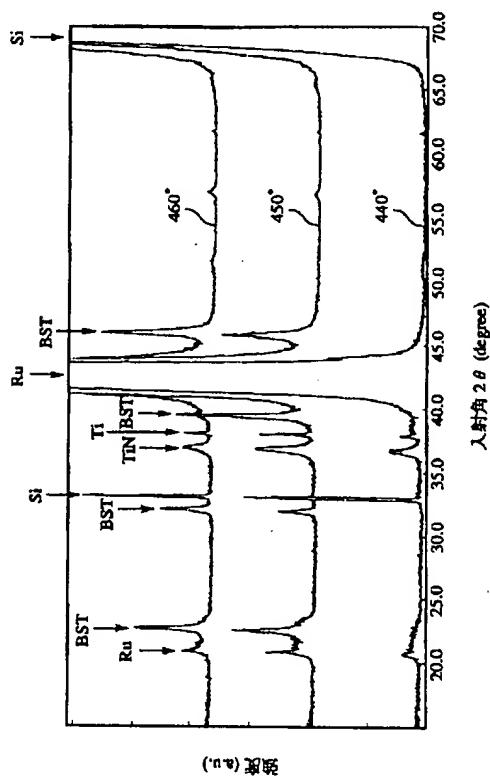
酸化ガス中の $\text{N}_2\text{O}$ ガスの割合を変化させた場合の  
BST膜の結晶状態を示すXRD回折パターン



【図3】

[Figure 3]

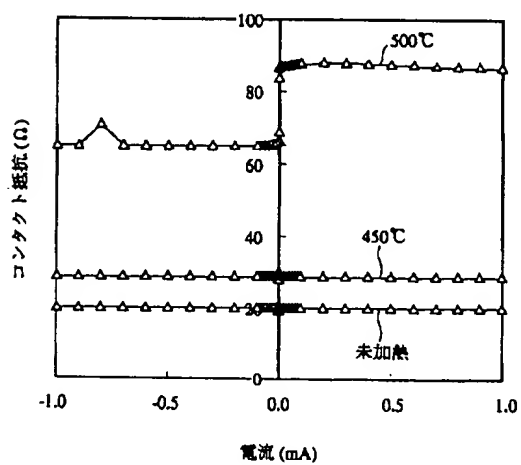
基板温度を変化させた場合のBST膜の結晶状態を示す  
XRD回折パターン



【図4】

[Figure 4]

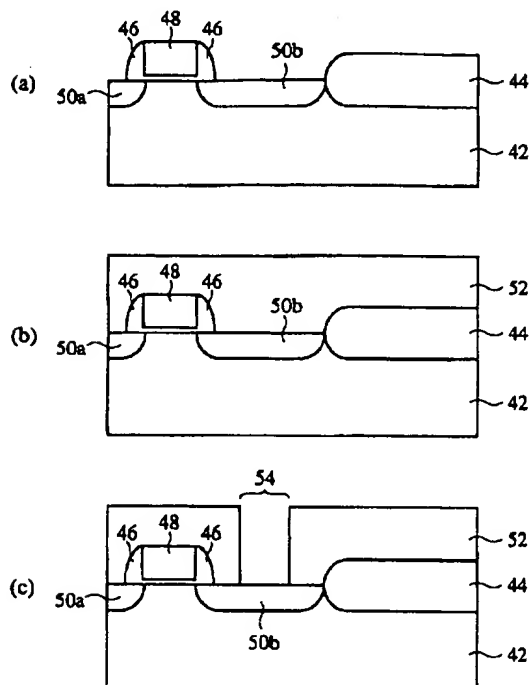
加熱温度によるコンタクト抵抗の変化を示したグラフ



【図5】

[Figure 5]

本発明の一実施形態による半導体装置の製造方法を示す  
工程断面図(その1)

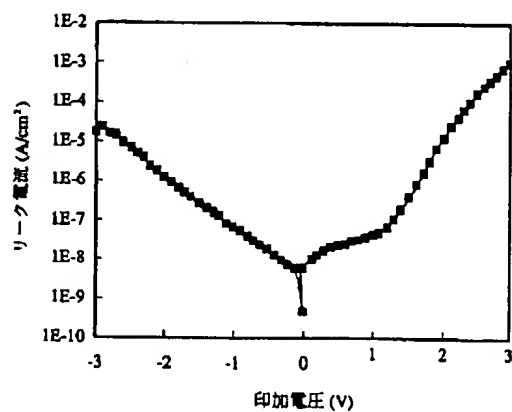


42…基板  
44…サセプタ  
46…サイドウォール絶縁膜  
48…ゲート電極  
50a, 50b…ソース/ドレイン拡散層  
52…層間絶縁膜  
54…コンタクトホール

【図9】

[Figure 9]

キャパシタのリーク電流を示すグラフ

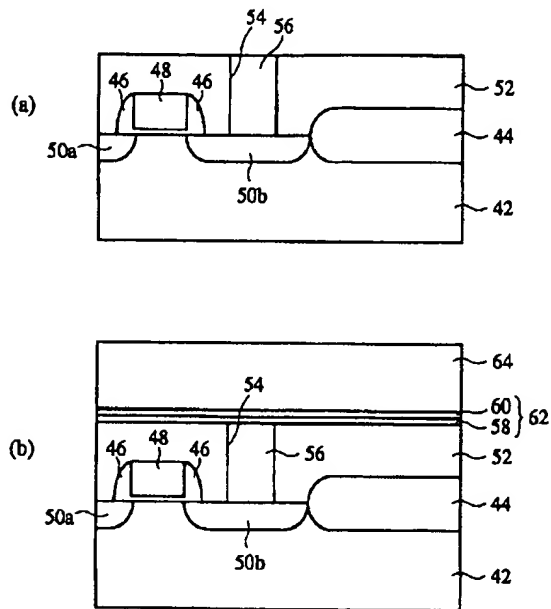


【図6】

[Figure 6]



本発明の一実施形態による半導体装置の製造方法を示す  
工程断面図(その2)

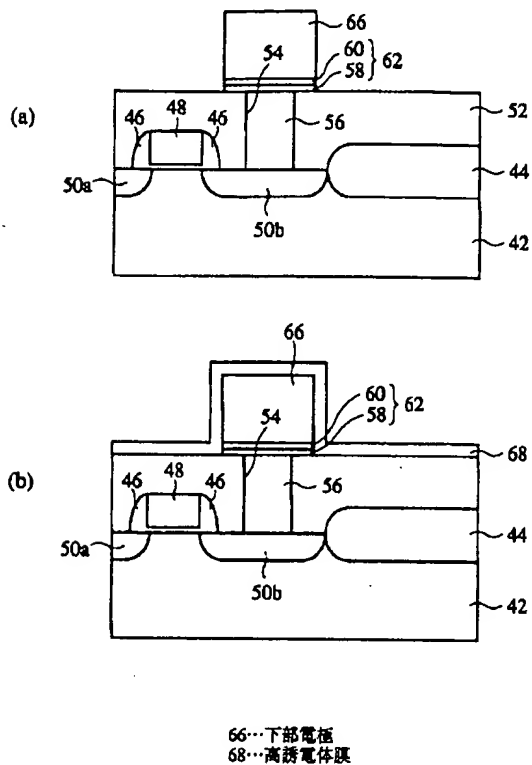


56...導体プラグ  
58...Ti膜  
60...TiN膜  
62...バリア層  
64...Ru層

【図7】

[Figure 7]

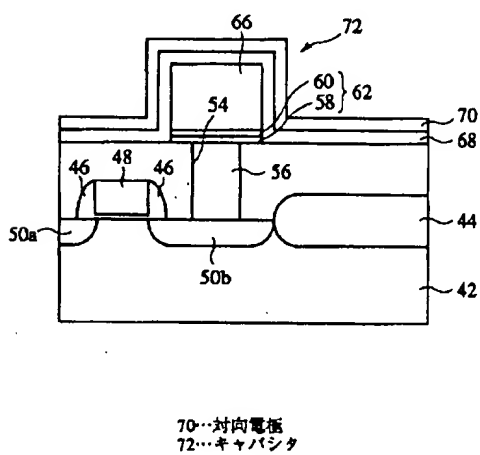
本発明の一実施形態による半導体装置の製造方法を示す  
工程断面図(その3)



【図8】

[Figure 8]

本発明の一実施形態による半導体装置の製造方法を示す  
工程断面図(その4)



【図10】

[Figure 10]

高誘電体膜のカパレイジ特性を示すグラフ

